

**PATENT APPLICATION**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Satoshi TAKEZAWA et al.

Application No.: 10/718,599

Filed: November 24, 2003

Docket No.: 117846

For: IMAGE FORMING TONER AND IMAGE FORMING METHOD

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

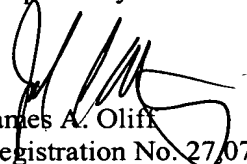
Japanese Patent Application No. 2002-345715 filed November 28, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

  
James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong  
Registration No. 36,430

JAO:JSA/tmw

Date: February 5, 2004

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

<p><b>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION</b> Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>
---

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月28日  
Date of Application:

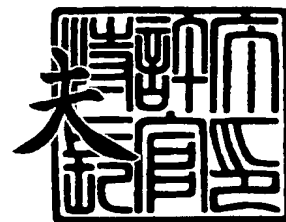
出願番号 特願2002-345715  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-345715]

出願人 富士ゼロックス株式会社  
Applicant(s):

2004年 1月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3110150

【書類名】 特許願

【整理番号】 0252895

【提出日】 平成14年11月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 画像形成用トナー及び画像形成方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

【氏名】 竹澤 敏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

【氏名】 中村 安成

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

【氏名】 片桐 善道

【特許出願人】

【識別番号】 000005223

【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094514

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 恒徳

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094525

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 土井 健二

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 030708

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704944

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

## 【発明の名称】 画像形成用トナー及び画像形成方法

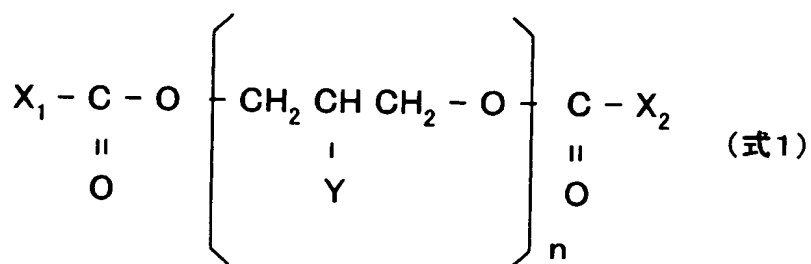
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、結着樹脂と、着色剤と、電荷制御剤と、下記化学式（1）で表されるポリグリセリンエステル化合物とを含有し、

前記ポリグリセリンエステル化合物のエステル化率が、50%以上で、且つポリグリセリンの重縮合度  $n$  は 9～30 の整数である

ことを特徴とする画像形成用トナー。

## 【化 1】



但し、 $X_1$ 、 $X_2$ は、それぞれ炭素数 9～39 の脂肪族炭化水素を示し、 $Y$ は、 $\text{OH}$ 、若しくは  $\text{COOX}_1$ を示す。

【請求項 2】 前記ポリグリセリンエステル化合物は、前記トナーに対し、0.1重量%～10重量%配合された

ことを特徴とする請求項 1 の画像形成用トナー。

【請求項 3】 前記着色剤が、カラー用着色剤である

ことを特徴とする請求項 1 の画像形成用トナー。

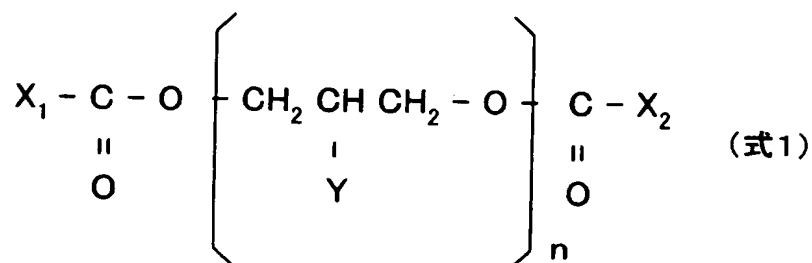
【請求項 4】 少なくとも、結着樹脂と、着色剤と、電荷制御剤と、下記化学式のポリグリセリンエステル化合物とを含有し、前記ポリグリセリンエステル化合物のエステル化率が、50%以上で、且つポリグリセリンの重縮合度  $n$  は 9～30 の整数である画像形成用トナーを用いて、像担持体の静電潜像を現像する工程と、

前記現像されたトナー像を記録媒体に、転写する工程と、

前記記録媒体のトナー像を定着する工程とを有する

ことを特徴とする画像形成方法。

【化2】



但し、 $X_1$ 、 $X_2$ は、それぞれ炭素数9～39の脂肪族炭化水素を示し、 $Y$ は、 $\text{OH}$ 、若しくは $\text{COOX}_1$ を示す。

【請求項5】前記定着工程は、更に、フラッシュランプの主発光波長領域に主吸収波長領域を有する光吸収材料、前記主発光波長領域より長波長側に吸収波長ピークを有する光吸収材料、或いは、少なくとも主発光波長領域から可視光領域に渡ってほぼ平坦な光吸収性を有する光吸収材料の少なくとも1つを添加した画像形成用トナーをフラッシュ定着する工程からなる

ことを特徴とする請求項4の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真複写機、電子写真プリンタや静電記録装置などにおいて、静電潜像を現像するための画像形成用トナー及び画像形成方法に関し、特に、顔料などの分散性が高く、高い画像濃度と鮮明な色再現性を得ることが可能な画像形成用トナー及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法は、光導電体（感光体ドラムなど）上に一様な静電荷を与え、様々な手段により、該光導電体上に光像を照射することによって、静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーと呼ばれる微粉末を用いて現像可視化し、紙等の記録媒体にトナー粉像を転写した後に定着させ、印刷物を得る方法が一般的である。

**【 0 0 0 3 】**

ここで、トナーは、結着樹脂、染/顔料、荷電制御剤及びワックス等を含有する原材料を、混合、熔融混練し、粉碎し、分級して得られる。ここで重要な点は、染/顔料や荷電制御剤を、結着樹脂中に均一な状態に、かつ微細に分散させることである。均一な分散が得られないと、トナーの帯電特性が悪化し、未帯電トナーや過剰帯電トナーが生成して、トナーのカブリやトナー飛散が発生する。

**【 0 0 0 4 】**

さらに、染/顔料などが微細に分散されていないと、画像濃度の低下などの画質低下をもたらす。特に、カラートナーにおいては、鮮明な色調を得て、色再現域の拡大を図るためには、良好な分散を行う必要がある。

**【 0 0 0 5 】**

このようなトナー中の染/顔料などの分散性向上のためには、従来、マスタバッチ方法やフラッシング方法といった手段が知られている。

**【 0 0 0 6 】**

図 8 に示すように、マスタバッチ方法は、トナーに使用する結着樹脂に、染/顔料を、トナーよりも多量に含有させた状態で予備混練し、その後、この予備混練物に、結着樹脂、荷電制御剤及びワックス等を加えて、希釈混練をする方法である（例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4 参照）。

**【 0 0 0 7 】**

一方、フラッシング方法は、図 9 に示すように、染/顔料を含有する水性スラリー中の水分をフィルターで除去し、水分が 5 0 ～ 8 0 % のウエットケーキとしてから、結着樹脂と混練、分散し、樹脂分散顔料を調製した後、さらに結着樹脂と荷電制御剤及びワックスを加え、混練、粉碎、分級して、トナーを製造する方法である（例えば、特許文献 5、特許文献 6、特許文献 7、特許文献 8 参照）。

**【 0 0 0 8 】****【特許文献 1】**

特開昭 6 1 - 1 5 6 0 5 4 号公報

**【 0 0 0 9 】****【特許文献 2】**

特開昭 62-030259 号公報

【0010】

【特許文献 3】

特開昭 63-205664 号公報

【0011】

【特許文献 4】

特開平 5-011498 号公報

【0012】

【特許文献 5】

特開平 4-242752 号公報

【0013】

【特許文献 6】

特開平 4-358781 号公報

【0014】

【特許文献 7】

特開平 4-300674 号公報

【0015】

【特許文献 8】

特開平 9-026673 号公報

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来のマスタバッチによる分散方法では、混練工程を 2 回行うこととなり、作業性低下や、コスト上昇が発生する。さらに、2 回の混練により、樹脂分解が進み、高分子樹脂の鎖が切れ、低分子樹脂になる等、樹脂の分子量などが設計値から変化する。例えば、低分子化すると、トナーの粘度が上昇したり、トナー樹脂が揮発性となり、定着障害を起こすなどの不具合が発生する。

【0017】

一方、フラッシングによる分散方法も、混練を 2 回行うことになり、マスタバッチ方法と同様の問題が生じる。また、水中に分散させた染/顔料を用いるため



、大部分の水は系外に除去されるものの、トナー中に水分が残留し、トナーの帯電性に影響を及ぼす恐れがある。

【0018】

近年の画像の高解像度の要求に伴い、トナーの微細化が求められており、この微細トナーにおいては、2回混練などの煩雑な工程を経ることなく、簡易な方法で染/顔料の分散性が高いトナーを製造する技術が必要となる。特に、分散性が色再現性に大きく影響するカラートナーにおいて強く求められている。

【0019】

本発明の目的は、結着樹脂への染/顔料などの分散性が高いトナーを、比較的簡易な方法により得るための画像形成用トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0020】

本発明の他の目的は、結着樹脂への染/顔料などの分散性不良による帯電不良や、画像濃度低下、色再現域低減の不具合を発生する防止するための画像形成用トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0021】

また、本発明の更に他の目的は、帯電性が高く、連続印刷や高温高湿環境下でも安定した帯電性を示す画像形成用トナー及び画像形成方法を提供することにある。

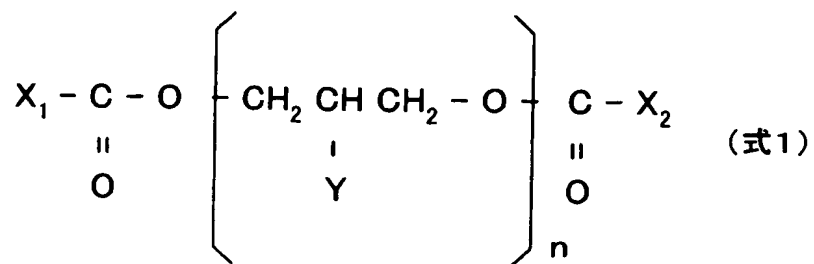
【0022】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の画像形成用トナーは、少なくとも、結着樹脂と着色剤（染/顔料）と電荷制御剤と、ポリグリセリンエステル化合物とを含有することを特徴とする。ここでいう、ポリグリセリンエステル化合物は、下記化学構造式(1)で示される化学構造を有する化合物である。これらは、単体で用いても混合して用いても良い。

【0023】

## 【化3】



## 【0024】

但し、 $X_1$ 、 $X_2$ は、それぞれ炭素数9～39の脂肪族炭化水素を示す。

## 【0025】

YはOH、もしくは $COOX_1$ を示す。

## 【0026】

ポリグリセリンの重縮合度nは9～30の整数を示す。

## 【0027】

本発明者等の検討の結果、これらポリグリセリンエステル化合物の添加により、トナー中の着色剤や帯電制御剤などの分散性が改善され、帯電性が改善し、色再現域が拡大することを見出した。

## 【0028】

この理由として、ポリグリセリンエステル化合物が、極性基のエステル基やOH基などと、非極性の脂肪族基とを有する化合物であるため、界面活性効果があるものと予想される。即ち、一般に、結着樹脂は、撥水性であり、着色剤は親水性であるから、ポリグリセリンエステル化合物が、界面活性作用を果たし、結着樹脂への着色剤の分散性を向上する。

## 【0029】

さらに、ポリグリセリンエステル化合物は、ワックス的な低融点化合物でもあるため、トナー作成時の混練工程などで、高温にさらされた場合、熔融し、低粘度化することにより、着色剤や帯電制御剤などの固形物を良く濡らし、分散性を高めているとも考えられる。

## 【0030】

また、本発明者の検討の結果、上記ポリグリセリンエステル化合物であっても、そのエステル化率が50%未満であると、帯電性の低下をもたらすことを見出した。これは、残存する未エステル化の親水性-OH基が、帯電防止に作用しているものと思われる。ポリグリセリンとしては、親水性-OH基の過半数がエステル化された、エステル化率50%以上のものが、帯電性を良好に維持できる。

#### 【0031】

更に、本発明者等は、ポリグリセリンの重縮合度  $n$  を検討した所、重縮合度  $n$  が小さいと、分子量が小さく、トナーが柔らかくなり、トナーの攪拌により、トナー同士が結着するブロッキングや、トナーの現像ローラへのフィルミング現象、現像ストレスによるトナーの感光ドラムへのフィルミング現象を起こすため、更に、フィルミングを防止するためには、重縮合度  $n$  が、9～30の範囲が好適であることを見出した。

#### 【0032】

又、ポリグリセリンエステル化合物は白～淡色であるため、カラートナーに適応した場合であっても、その色彩度を低下させる事が無く、カラートナーの色再現性向上に寄与する。更に、ポリグリセリンエステル化合物は、ワックス的な化合物であるため、ヒートローラ定着をはじめ、圧力定着、溶剤定着、光定着などの定着システムにも広く適応可能である。

#### 【0033】

本発明のトナーに使用されるバインダ樹脂としては特に限定されず、各種の天然または合成高分子物質よりなる熱可塑性樹脂を用いることができる。代表的には、重量平均分子量5000～10万程度の樹脂であり、融点90℃～140℃のエポキシ樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂などを、単独又は混合して用いることができる。

#### 【0034】

又、本発明に用いるポリグリセリンエステル化合物とは、グリセリンの脱水縮合によって得られる各種のポリグリセリンと、各種脂肪酸や芳香族酸などの有機物とのエステル化物を指す。このポリグリセリンの重縮合度  $n$  は、9～30である

ことが、分子量を大きくでき、分散作用を発揮し、且つフィルミング防止に好適である。有機物としては、一般に、炭素数 9～39 の脂肪酸が用いられる。

#### 【0035】

更に、エステル化率が、50%以上であることにより、分散機能を発揮しつつ、帯電性能の低下を防止できる。ポリグセリンエステル化合物は、トナー全体に対し、0.1重量%～10重量%配合される。10重量%を越えると、トナー自体が柔らかくなり、前述のフィルミングが生じやすくなり、0.1重量%を下回ると、所望の分散作用を発揮できない。好ましくは、1重量%～5重量%が最適である。

#### 【0036】

本発明に用いられる着色剤も特に限定されず、染料、顔料等のいずれでもよい。例えば、カラートナーでは、キナクリドン（赤色）、フタロシアニン（青色等）、アンスラキノン（赤色）、ジスアゾ（赤色又は黄色）、モノアゾ（赤色）、アニライド系化合物（黄色）、ベンジジン（黄色）、ベンズイミダゾロン（黄色）、ハロゲン化フタロシアニン（緑色）などが用いられる。黒色トナーでは、カーボンブラック、ニグロシン染料、フェライト、マグネタイト、チタンブラックなどの黒色染顔料を広く用いることができる。

#### 【0037】

この着色剤の添加量は、その種類にもよるが、一般に0.01重量%～50重量%程度、より好適には0.1重量%～20重量%程度である。

#### 【0038】

本発明に用いられる帯電制御剤は、トナーの帯電性能を制御するための帯電制御剤であり、トナーに帯電を付与させる能力があれば特に制限されない。特に、カラートナーにおいては、トナーの色相に与える影響が小さいことを考慮すると、無色、淡色のものが好ましい。好適には、4級アンモニウム塩（無色）、ニグロシン染料（黒色）、トリフェニルメタン誘導体（青色）などを、正極性帯電制御剤として、ナフトール酸亜鉛錯体（無色）、サリチル酸亜鉛錯体（無色）、ホウ素化合物などを、負極性帯電制御剤として用いることができる。この帯電制御剤の添加量は、その種類にもよるが、一般に、0.1重量%～10重量%程度で

ある。

#### 【0039】

更に、本発明では、トナーの定着性を高める目的で、更に、ワックス等も添加できる。ワックス組成物としては、天然ワックス、合成ワックスなどを広く用いることができる。例えば、石油系ワックスとしてパラフィンワックス、マイクロクリスタインワックスなど、鉱物ワックスとしてフィッシュアトロプシュワックス、モンタンワックスなど、植物ワックスとしてカルナバワックスなど、動物ワックスとして蜜蝋、ラノリンなど、合成ワックスとしてポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、脂肪酸エステル類、アミド系ワックス、変成ポリオレフィンなど、さらにその他の化合物としてテルペン系化合物、ポリカプロラクトンなどを、単体、または混合物として広く用いることができる。中でも、軟化温度が150℃以下のものが好ましく、特に、トナーバインダ樹脂の溶融軟化温度より低い軟化温度を示すものが好ましい。

#### 【0040】

更に、本発明では、トナーに外添する添加剤を使用でき、添加剤としては、通常用いられている材料が広く適応できる。即ち、シリカ、チタニア、アルミナ、酸化亜鉛などの無機微粒子や、該無機粒子の疎水化処理品、またはポリスチレン、PMMA、メラミン樹脂等の樹脂粒子などが適応できる。

#### 【0041】

本発明のトナーをフラッシュ定着方式に使用する場合には、フラッシュランプの主発光波長領域に主吸収波長領域を有する光吸収材料、前記主発光波長領域より長波長側に吸収波長ピークを有する光吸収材料、或いは、少なくとも主発光波長領域から可視光領域に渡ってほぼ平坦な光吸収性を有する光吸収材料を添加することができる。例えば、アミニウム塩、酸化インジウム系金属酸化物、酸化スズ系金属酸化物、酸化亜鉛系金属酸化物、スズ酸カドミウム、特定のアミド化合物、ナフトロシアニンおよび／又はフトロシアニン系化合物、シアニン系化合物、ランタノイド系化合物、ニッケル錯体などの赤外線吸収材料、または、カーボンブラック、チタンブラック、フェライト、マグネタイト、炭化ジルコニウム等の黒色顔料等が用いられる。これらは単独で用いても、混合して用いても良い。

## 【0042】

本発明の好適なトナー作成手順としては、通常のトナー作成法と同様の方法で行うことが可能である。図1に示すように、粉碎法で作成する場合、バインダ樹脂、ポリグリセリンエステル化合物、着色剤、帯電制御剤、さらに必要に応じてWAX組成物などのトナー構成物を混合した後、ニーダー、押し出し機などを用いて上記材料を溶融混練する。この後、溶融混練物を粗粉碎した後、ジェットミル等で微粉碎し、風力分級機により、目的とする粒径のトナー粒子を得る。さらに、外添剤を添加し、最終的なトナーを完成させる。

## 【0043】

## 【実施例】

以下に、本発明の実施例を示すが、本発明は、以下の実施例により制限されるものではない。

## 【0044】

## 〔実施例1〕

バインダ樹脂として、テレフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビス(4ヒドロキシフェニル)スルホン酸を必須構成モノマとする酸価30mg/KOH、軟化温度104℃のスルホン酸変成ポリエステル樹脂を用い、これに対して着色剤として、カーボンプラック(モガールL、キャボット)を7重量%、帯電制御剤として、カリックスアレン化合物(E-89、オリエン特製)3重量%、さらにポリグリセリンエステル(上記化学式(1)において $n=10$ 、エステル化度67%、 $X_1, X_2$ =炭素数22の脂肪族炭化水素)を2重量%添加し、溶融混練し、さらに粉碎分級した。これにより、平均粒径8 $\mu$ mのトナー母体を得た。このトナーの超薄切片を作成し、TEM(透過型電子顕微鏡)で観察したところ、顔料(カーボンプラック)の分散性は良好であった。

## 【0045】

なお、エステル化率の算出には、 $^1\text{H-NMR}$ を用いる。 $\text{NMR}$ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)は、周知のように、化合物に磁場の中で電磁波を照射し、原子核( $^1\text{H}$ )が吸収する電磁波の周波数と吸収強度を測定するものである。この吸収周波数は、原子核の結合状態を示す。

## 【0046】

例えば、「酸素 (O) 原子と結合した炭素 (C) 原子に結合している H である」、とか「カルボニル (CO) に結合しているメチレン (CH<sub>2</sub>) の H である」といった情報が得られる。また、吸収の強度からその H 原子の量がわかる。

## 【0047】

本実施例では、ポリグリセリンエステルのクロロホルム溶液(濃度 2%)について FT-NMR(商品名 FX-200, 日本電子製)を用いて、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、ポリグリセリンエステルの主鎖であるグリセリン骨格のメテニル基、メチレン基由来のピーク積分値 (a) と、側鎖であるエステル基に結合したメチレン基のピーク積分値 (b) を比較した。

## 【0048】

ここで、図 2 の化学式に示すポリグリセリンエステル化合物において、重縮合度  $n = 10$  で、かつエステル化率 100%とした場合、主鎖 (CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O) に結合する水素 H (=酸素原子と結合した炭素原子に結合している水素) の数は、 $5 \times n = 50$  となり、側鎖のカルボニル (CO) に結合しているメチレン (CH<sub>2</sub>) に含まれる水素 H の数は、 $(2 + n) \times 2 = 24$  となる。

## 【0049】

それぞれの H 量の比 (a, b) を、NMR で求め、エステル化率 100% と仮定した場合の理論比 (主鎖 H 量 : 側鎖 H 量 = 50 : 24) と比較することで、エステル化率を算出できる。即ち、

$$50 (= \text{主鎖 H 数}) : 24 (= \text{側鎖 H 数}) \times (\text{エステル化率} / 100) = a : b$$

の関係が成り立つ。よって、以下の式によりエステル化率を求めることができる。

## 【0050】

$$\text{エステル化率} = 50 / 24 \times b / a \times 100 (\%)$$

但し、上記化学式 (1) で  $n = 10$  の場合である。

## 【0051】

このトナー母体に、外添剤として、疎水性シリカ (商品名 H-2000、クラリアント製) を 0.35 重量部、(商品名 RX-50、日本アエロジル製) を 0.3 重量

部添加し、トナー（A-1）を得た。

【0052】

このトナーを、粒径  $60\ \mu\text{m}$  のシリコンコートフェライトキャリアと、トナー濃度 4.5% で混合して、2成分現像剤を構成し、帯電量をブローオフ帯電量測定機（東芝ケミカル製）で測定したところ、 $-20\ \mu\text{C/g}$  の帯電量を示した。

【0053】

更に、このトナー（A-1）を、図4に示す非磁性一成分現像／ヒートローラ定着を採用するタンデム型カラープリンタ（GL8300A改造機、富士通製）19に搭載し、用紙上のトナーが  $6\ \text{g/m}^2$  となるよう、現像バイアスなどを調整して、現像及び定着を行った。

【0054】

1 inch 四方の面画について、測色計（X-rite）で画像濃度を測定したところ、1.35と良好な値を示した（但し、画像濃度 1.3 以上を良好と判断する）。また、画像においてはオフセットなどの障害は見られなかった。

【0055】

又、図4のタンデムプリンタ19は、シートカセット200内のシートを、搬送ベルト160により、4つの電子写真エンジン110, 120, 130, 140を通過させ、4色のトナー像をシートに形成した後、熱ローラ定着器150で定着し、スタッカ210に排出する。各電子写真エンジン110, 120, 130, 140は、シート搬送パスに順番に設けられ、各々、前帯電器300、露光器310、感光ドラム410, 420, 430, 440、現像機330, 340、転写ローラ510, 520, 530, 540と、クリーナー350とを有する。各現像器330, 340には、トナーホッパ320から各色（Y, M, C, K）の非磁性一成分トナーが供給される。

【0056】

〔実施例2〕

バインダ樹脂として、テレフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビス（4ヒドロキシフェニル）スルホン酸を必須構成モノマとする酸価  $30\ \text{mg/KOH}$ 、軟化温度  $104\ ^\circ\text{C}$  のスルホン酸変成ポリエステル樹脂を



用い、これに対して、着色剤として、青色顔料（商品名B2G、クラリアント製）を4重量%、電荷制御剤として、カリックスアレン化合物（商品名E-89、オリエント製）3重量%、さらにポリグリセリンエステル（上記化学式（1）において、 $n=10$ 、エステル化度83%、 $X_1, X_2$ =炭素数22の脂肪族炭化水素）2重量%を添加した後、熔融混練し、さらに粉碎分級した。これにより、平均粒径8 $\mu\text{m}$ のトナー母体を得た。前述のTEMでの観察の結果、顔料（青色顔料）の分散性は良好であった。

#### 【0057】

このトナー母体に、外添剤として疎水性シリカ（商品名H-2000、クラリアント製）0.35重量部、（商品名RX-50、日本アエロジル製）0.3重量部を添加し、トナー（B-1）を得た。尚、エステル化度は、実施例1と同一の方法で測定した。

#### 【0058】

このトナー（B-1）の帯電量を、実施例1と同様の方法で測定したところ、 $-22\mu\text{C/g}$ の結果を得て、実施例1のトナー（A-1）とほぼ同等の帯電量を示した。

#### 【0059】

また、実施例1と同様のプリンタで同一の条件で印刷試験を行い、画像濃度を、前述の測色計で測定したところ、1.31と良好な値を示した。また、画像において、オフセットなどの障害は見られなかった。

#### 【0060】

##### 〔実施例3〕

実施例3は、ポリグリセリンエステル化合物と他のワックスを混合した場合の実施例を示す。実施例1は、ポリグリセリンエステル化合物を、ワックスの機能も果たすため、2重量%添加したが、実施例3では、実施例1に使用したバインダ樹脂、着色剤、電荷制御剤に、実施例1のポリグリセリンエステル化合物を1重量%、他のワックスとして、ペンタエリスリトールテトラベヘニルエステル化合物1重量%、ポリプロピレン（分子量10000、軟化温度150℃）1重量%の2種類を添加した。又、実施例1と同様の手順に従って、実施例3のトナー（A-2）

を作製した。

#### 【0061】

このトナー(A-2)の帯電量を、実施例1と同一の測定方法で測定したところ、 $-20\mu\text{C/g}$ であり、実施例1のトナー(A-1)とほぼ同等の帯電量を示した。また、実施例1と同様のプリンタで印刷試験を行い、同様に、画像濃度を測定したところ、1.35と良好な値を示した。また、画像において、オフセットなどの障害は見られなかった。

#### 【0062】

##### 〔比較例1〕

エステル化率50%未満のポリグリセリンエステル化合物を添加した場合の比較例を作成した。実施例1に使用したバインダ樹脂、着色剤、電荷制御剤に、ポリグリセリンエステル化合物(上記化学式(1)において $n=3\sim 9$ /平均5、エステル化度46%、 $X_1, X_2$ =炭素数22の脂肪族炭化水素)2重量%を添加し、実施例1と同様の手順で、比較例トナー(A-3)を作成した。

#### 【0063】

このトナーの帯電量を、実施例1と同様の方法で測定したところ、 $-15\mu\text{C/g}$ の結果を得た。比較例トナー(A-3)は、実施例1のトナー(A-1)と比較して、低帯電であった。また、この現像剤を3時間攪拌したところ、帯電量が $-8\mu\text{C/g}$ に低下した。この原因としては、エステル化率が低いポリグリセリンエステル化合物を添加したことで、帯電不良を生じていると考えられる。

#### 【0064】

また、実施例1と同様のプリンタで、同一の条件で、印刷試験を行ったところ、転写性が悪く、粒状感の強い画像が得られた。このことは、帯電不良のため転写性が低下しているものと推察できる。なお、オフセットなどの発生は見られなかった。

#### 【0065】

実施例1, 2, 3と比較例1との結果を、横軸にトナーに添加したポリグリセリンエステルのエステル化率(%)をとり、縦軸にトナー帯電量( $-\mu\text{C/g}$ )をとって、プロットした結果を、図4に示す。図4に示すように、エステル化率

とトナー帯電量には相関があり、エステル化率が低いと、帯電量が低下する傾向がある。

#### 【0066】

これは、ポリグリセリンエステルに残存する未エステル化の親水性-OH基が、帯電防止に作用していることが原因と思われる。本実施例で良好な画質が得られる帯電量 $-17\mu\text{C/g}$ 以上を得るためには、エステル化率50%以上のものを好適に用いることができる。

#### 【0067】

これにより、良好なトナー特性を得るためには、トナーに添加するポリグリセリン化合物において、-OH基の過半数がエステル化されている、エステル化率50%以上のポリグリセリンが適していることが示された。

#### 【0068】

又、特開平4-184350号公報には、本発明と目的とは異なるが、ポリグリセリン部分エステル化合物を1~40重量%配合したトナーが開示されている。この開示技術では、トナーの熔融粘度を低下し、低温での流動性を向上する目的で、ポリグリセリンの重縮合度 $n$ が小さい、 $n=2\sim10$ のポリグリセリン部分エステル化合物を添加するものである。

#### 【0069】

更に、開示技術では、次の記載がある。これらのポリグリセリンと炭素数10~40の脂肪酸との部分エステル化合物としては、~中略~ポリグリセリンモノベヘネート、ポリグリセリンジベヘネート、ポリグリセリントリベヘネート、ポリグリセリンテトラベヘネート、ポリグリセリンペンタベヘネート等が挙げられており、実施例として開示された材料は、ポリグリセリントリベヘネート、ポリグリセリンテトラベヘネートである。

#### 【0070】

この開示技術と本発明のポリグリセリン化合物について、ポリグリセリン重縮合度( $n$ )、即ち、ポリグリセリン中のアルコール数、付加エステル数とエステル化率を算出したところ、図5の結果となる。開示技術のポリグリセリンエステル化合物(図5の二重太線内)にも、 $n=3$ 以上で、エステル化率50%以上の

ものが存在するが、比較例 1（エステル化率 46%で、 $n = 3 \sim 9$  / 平均 5）でも実証したように、 $n = 9$  未満のものは、トナー帯電量が低いばかりか、分子量が小さいため、トナー自体が、柔らかくなり、フィルミングが生じる。開示技術のトナーの熔融粘度を低下し、低温での流動性を向上する目的からして、開示技術の範囲は、フィルミングを無視し、ポリグリセリンエステル化合物の添加により、熔融粘度を低減し、トナー自体を柔らかくすることを狙っている。

#### 【0071】

本発明では、ポリグリセリンエステル化合物の添加の目的は、着色剤や電荷制御剤の高分散化にあり、更に、帯電量の低下防止とフィルミング防止を狙っている。そのためには、図 5 の一重太線枠で囲み、網掛けした部分を含め、エステル化度 50% 以上で且つ重縮合度  $n$  が、大きい、即ち、 $n = 9 \sim 30$  の範囲が最適であることが実証できた。

#### 【0072】

##### 〔実施例 4〕

実施例 1 のトナー（A-1）を、粒径  $60 \mu\text{m}$  のシリコンコートフェライトキャリアとトナー濃度 4.5% で混合して、2 成分現像剤を構成した。この現像剤を、図 6 に示すフラッシュ定着システムを採用する連続紙プリンタ（商品番号 PS2160: 富士通製）のフラッシュ印加電圧を変更できる様に改造した評価機に、搭載し、次の様にして定着性を調査した。

#### 【0073】

先ず、トナー現像量が、 $5 \sim 6 \text{ g/m}^2$  になるよう現像バイアスや感光体表面電位などを調整しながら、1 inch 四方のベタ画像を現像する。引き続き、 $800 \sim 1500 \text{ nm}$  の波長範囲に高い発光強度を有するキセノンフラッシュ光を照射して、普通紙（商品名 NIP-1500LT、小林記録紙製）に定着させ、印刷画像を得る。なお、この際、フラッシュランプへの印加電圧を  $1850 \text{ V} \sim 1350 \text{ V}$  まで変更しながら実験を行い、各印加電圧での定着画像を作成する。

#### 【0074】

さらに、上記 1 inch 四方の印刷画像について、前述の測色計で、光学濃度 (OD1) を測定し、その後、該印刷画像上に粘着テープ（商品名 スコッチメンディングテ

ープ、住友3M製)を貼り、しかる後、テープを引き剥がし、剥離後の印刷画像の光学濃度(OD2)を、前述の測色計で測定し、下式(2)より定着率を算出した。

【0 0 7 5】

$$\text{定着率(\%)} = \text{OD2/OD1} \times 100 \cdots \cdots (2)$$

この定着性調査結果を図7に示す。

【0 0 7 6】

また、フラッシュ印加電圧1 5 5 0 V以上で、濃度1. 3以上の良好な印刷画像を得た。さらに、かぶりなどの背景部汚れが少ない良好な画質が得られた。

【0 0 7 7】

尚、図6の連続紙プリンタは、感光ドラム1 2に、前帯電器2 0で帯電した後、露光器2 2で露光する。その後、感光ドラム1 2の静電潜像を、2成分現像器1 4でトナー現像し、連続紙2 5に、転写器1 6で転写する。連続紙2 5のトナー像は、フラッシュ定着器6のフラッシュ光で定着される。連続紙2 5は、ホッパ2 4から転写器1 6、フラッシュ定着器6を経て、スタッカ2 6に搬送される。フラッシュ定着器6でのフラッシュ定着によるトナーの昇華物は、フィルタ2で回収され、ブロワーで装置外に排出される。

【0 0 7 8】

〔比較例2〕

・ポリグリセリンエステル化合物を添加しない比較例を作成した。即ち、ポリグリセリンエステル化合物を添加しないこと以外は、実施例1に従ってトナー(A-4)を作成した。

【0 0 7 9】

このトナーを、実施例4と同様のプリンタで同一の条件で、印刷試験を行った。比較例2では、濃度1. 3を得るためには、フラッシュ印加電圧を1 7 5 0 V以上に設定する必要があった。実施例1, 4のトナー(A-1)に比べ、このトナー(A-4)は、高画像濃度が得にくいといえる。

【0 0 8 0】

比較例2のトナーの超薄切片を作成し、前述のTEMで観察したところ、カーボンの分散は、実施例4のトナーと比較し、低下していることが確認された。さ

らに、定着率自体の実験調査結果を図7に合わせて示す。実施例4との比較から、ポリグリセリンエステル添加により、定着性の向上も認められた。

#### 【0081】

これにより、ヒートロール定着のみならず、フラッシュ定着においても、実施例1、4のトナーは、ポリグリセリンエステル化合物の添加による分散効果と定着効果が確認できた。

#### 【0082】

(付記1) 少なくとも、結着樹脂と、着色剤と、電荷制御剤と、ポリグリセリンエステル化合物とを含有し、前記ポリグリセリンエステル化合物のエステル化率が、50%以上で、且つポリグリセリンの重縮合度 $n$ は9～30の整数であることを特徴とする画像形成用トナー。

#### 【0083】

(付記2) 前記ポリグリセリンエステル化合物は、前記トナーに対し、0.1重量%～10重量%配合されたことを特徴とする付記1の画像形成用トナー。

#### 【0084】

(付記3) 前記ポリグリセリンエステル化合物は、前記トナーに対し、1重量%～5重量%配合されたことを特徴とする付記2の画像形成用トナー。

#### 【0085】

(付記4) 前記画像形成用トナーが、一成分現像トナーであることを特徴とする付記1の画像形成用トナー。

#### 【0086】

(付記5) 前記画像形成用トナーが、キャリアと混合して使用される二成分現像トナーであることを特徴とする付記1の画像形成用トナー。

#### 【0087】

(付記6) 前記結着樹脂が、ポリエステル樹脂であることを特徴とする付記1の画像形成用トナー。

#### 【0088】

(付記7) 前記着色剤が、カラー用着色剤であることを特徴とする付記1の画像形成用トナー。

**【0089】**

(付記8) フラッシュランプの主発光波長領域に主吸収波長領域を有する光吸収材料、前記主発光波長領域より長波長側に吸収波長ピークを有する光吸収材料、或いは、少なくとも主発光波長領域から可視光領域に渡ってほぼ平坦な光吸収性を有する光吸収材料の少なくとも1つを添加したフラッシュ定着に用いることを特徴とする付記1の画像形成用トナー。

**【0090】**

(付記9) 前記ポリグリセリンエステル化合物のエステル化率は、H-NMR測定で得られることを特徴とする付記1の画像形成用トナー。

**【0091】**

(付記10) 少なくとも、結着樹脂と、着色剤と、電荷制御剤と、ポリグリセリンエステル化合物とを含有し、前記ポリグリセリンエステル化合物のエステル化率が、50%以上で、且つポリグリセリンの重縮合度  $n$  は9～30の整数である画像形成用トナーを用いて、像担持体の静電潜像を現像する工程と、前記現像されたトナー像を記録媒体に、転写する工程と、前記記録媒体のトナー像を定着する工程とを有することを特徴とする画像形成方法。

**【0092】**

(付記11) 前記画像形成用トナーに対し、前記ポリグリセリンエステル化合物は、0.1重量%～10重量%配合されたことを特徴とする付記10の画像形成方法。

**【0093】**

(付記12) 前記ポリグリセリンエステル化合物は、前記画像形成用トナーに対し、1重量%～5重量%配合されたことを特徴とする付記11の画像形成方法。

**【0094】**

(付記13) 現像工程は、前記画像形成用トナーによる一成分現像工程からなることを特徴とする付記10の画像形成方法。

**【0095】**

(付記14) 前記現像工程は、前記画像形成用トナーが、キャリアと混合して

使用される二成分現像工程からなることを特徴とする付記 10 の画像形成方法。

**【0096】**

(付記 15) 前記画像形成用トナーの前記結着樹脂が、ポリエステル樹脂であることを特徴とする付記 10 の画像形成方法。

**【0097】**

(付記 16) 前記画像形成用トナーの前記着色剤が、カラー用着色剤であることを特徴とする付記 10 の画像形成方法。

**【0098】**

(付記 17) 前記定着工程は、更に、フラッシュランプの主発光波長領域に主吸収波長領域を有する光吸収材料、前記主発光波長領域より長波長側に吸収波長ピークを有する光吸収材料、或いは、少なくとも主発光波長領域から可視光領域に渡ってほぼ平坦な光吸収性を有する光吸収材料の少なくとも 1 つを添加した画像形成用トナーをフラッシュ定着する工程からなることを特徴とする付記 10 の画像形成方法。

**【0099】**

(付記 18) 前記画像形成用トナーの前記ポリグセリンエステル化合物のエステル化率は、H-NMR 測定で得られることを特徴とする付記 10 の画像形成方法。

**【0100】**

**【発明の効果】**

以上、説明したように、本発明では、ポリグリセリン化合物の添加で、撥水性結着樹脂に、着色剤、電荷制御剤の分散効果を発揮でき、1 回の混練で、均一な分散が得られる。又、ポリグリセリン化合物のエステル化度を 50% 以上とし、ポリグリセリンの重縮合度  $n$  を 9 ~ 30 にしたため、ポリグリセリン化合物を添加しても、帯電性能の低下とフィルミングとを防止できる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】**

本発明の一実施の形態のトナー作成手順の説明図である。

**【図 2】**



本発明に使用されるポリグリセリンエステル化合物の説明図である。

【図 3】

本発明の実施例 1, 2, 3 で使用されるタンデム型プリンタの構成図である。

【図 4】

本発明によるポリグリセリンのエステル化率とトナー帯電量との関係図である。

。

【図 5】

本発明によるポリグリセリンエステル化合物と公知技術のポリグリセリンエステル化合物との相違を説明するポリグリセリンの重縮合度と付加エステル数の関係図である。

【図 6】

本発明の実施例 4 で使用されるフラッシュ定着方式のプリンタの構成図である。

。

【図 7】

本発明の実施例 4 と比較例 2 との定着性調査の説明図である。

【図 8】

第 1 の従来技術のトナー作成手順の説明図である。

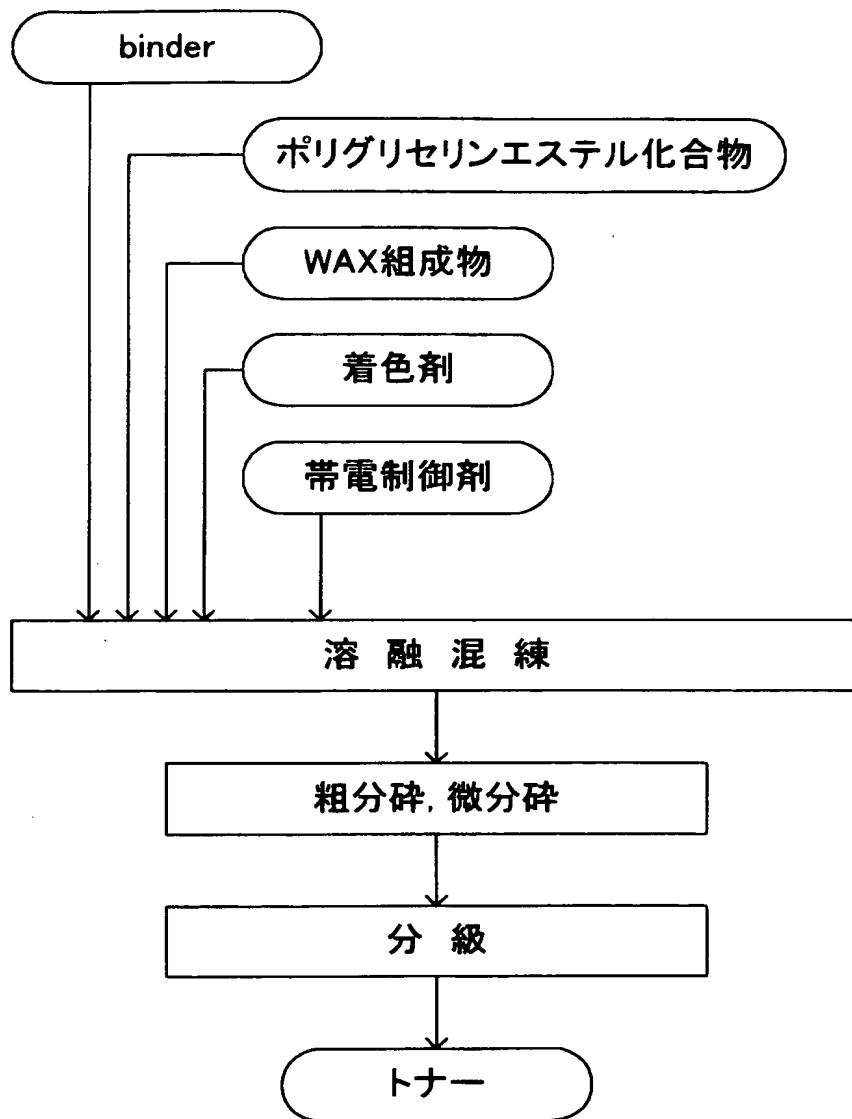
【図 9】

第 2 の従来技術のトナー作成手順の説明図である。

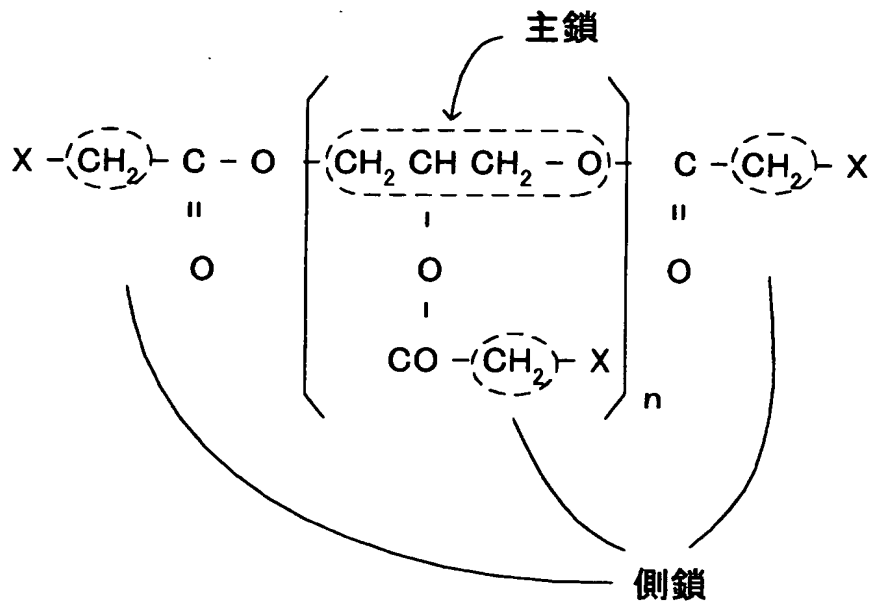


【書類名】 図面

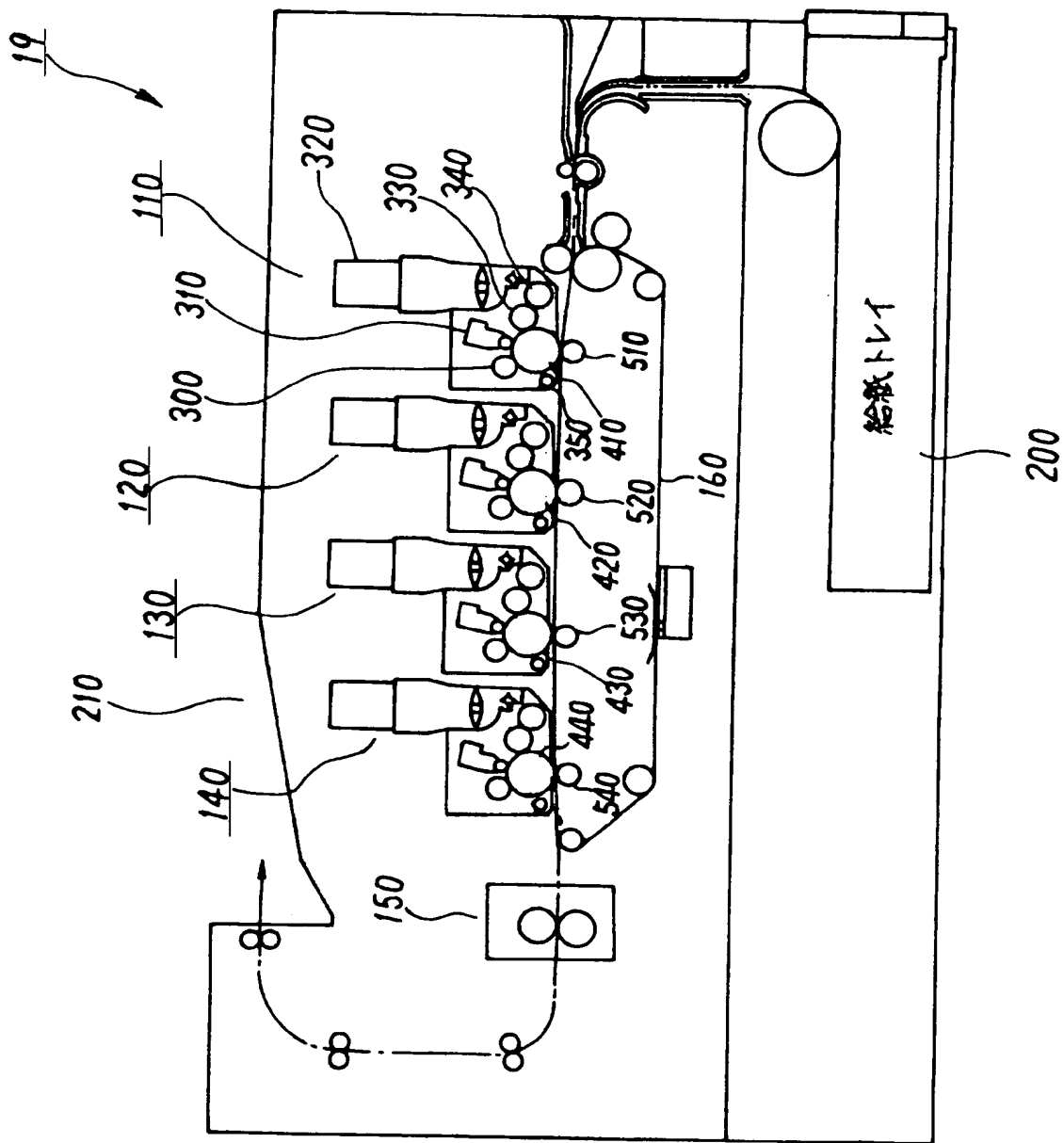
【図 1】



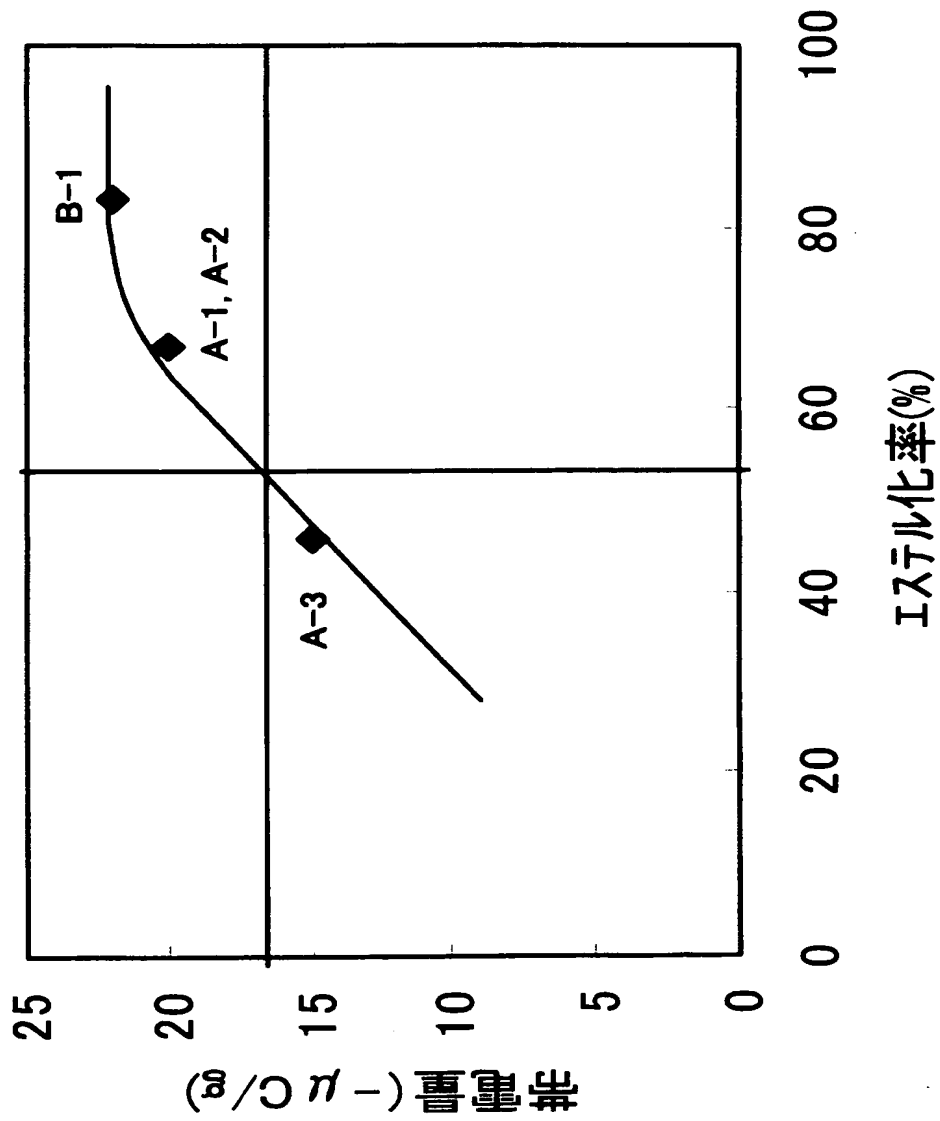
【図 2】



【図 3】



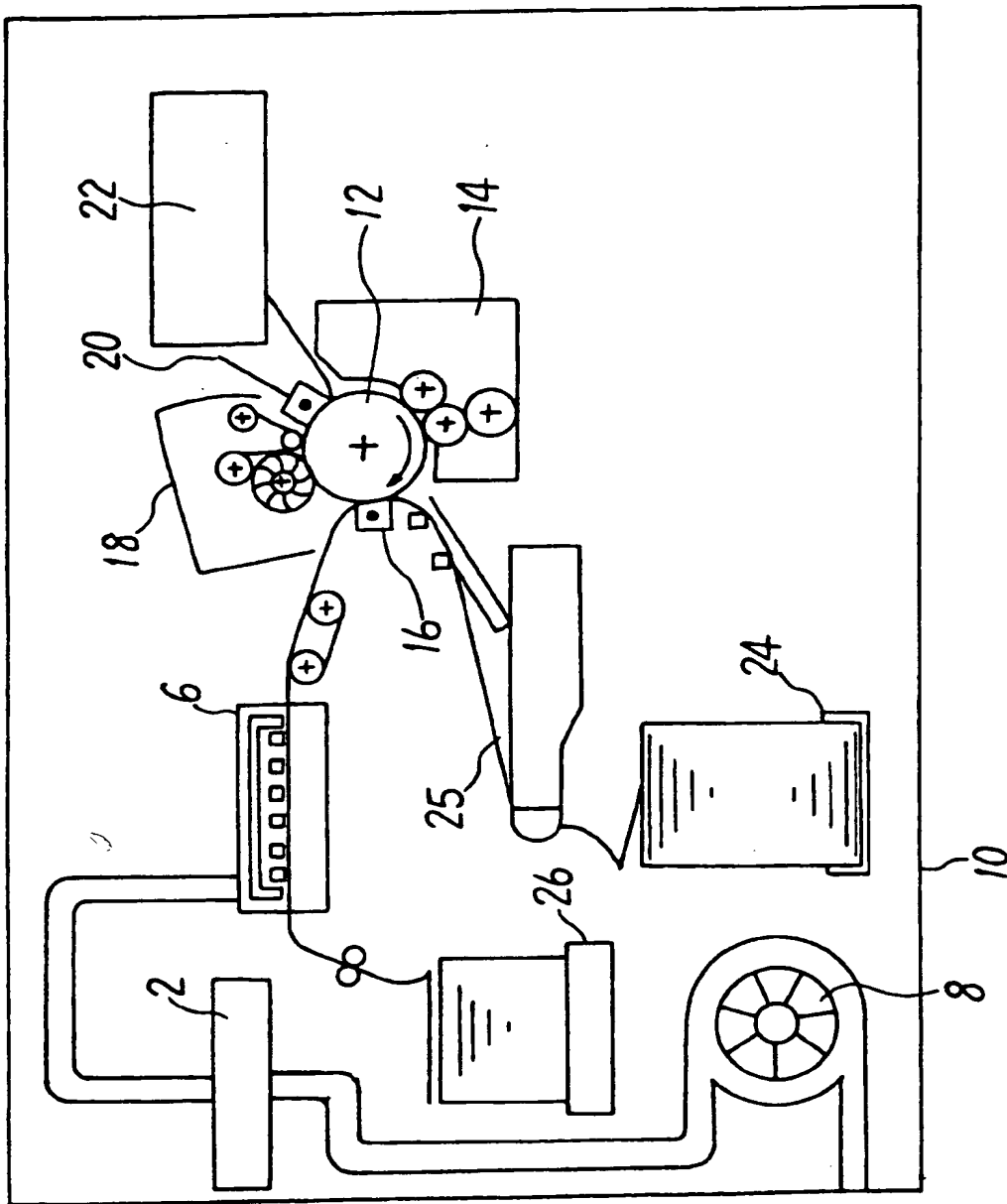
【図 4】



【図5】

ポリグリセリン中の アルコール数		付加エステル数											
		1(モノ)	2(ジ)	3(トリ)	4(テトラ)	5(ペンタ)	6	7	8	9	10	11	12
ポリ	2	25.0	50.0	75.0	100.0	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
グリセ	3	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
リン	4	16.7	33.3	50.0	66.7	83.3	100	なし	なし	なし	なし	なし	なし
重	5	14.3	28.6	42.9	57.1	71.4	86	100	なし	なし	なし	なし	なし
縮	6	12.5	25.0	37.5	50.0	62.5	75	88	100	なし	なし	なし	なし
合	7	11.1	22.2	33.3	44.4	55.6	67	78	89	100	なし	なし	なし
度	8	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60	70	80	90	100	なし	なし
(n)	9	9.1	18.2	27.3	36.4	45.5	55	64	73	82	91	100	なし
	10	8.3	16.7	25.0	33.3	41.7	50	58	67	75	83	92	100

【図 6】

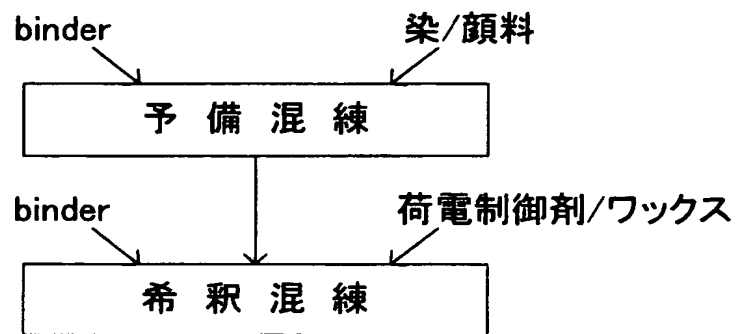


【図 7】

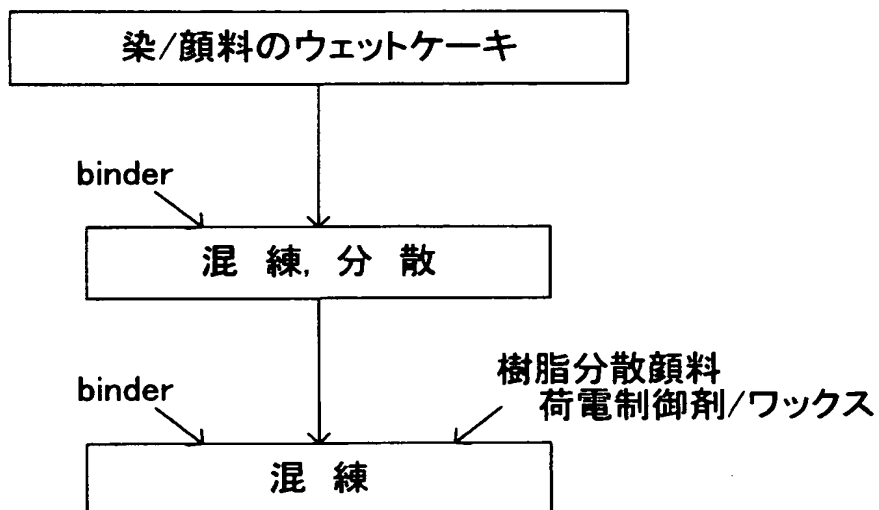
トナ-	添加ワックス	各フラッシュ印加電圧における定着率(%)				
		1350V	1450V	1550V	1650V	1750V
A-1	ポリグリセリンエステル 上式(1)において $n=$ 10、エステル化度 67%、 $X_1, X_2$ =炭素数2 2の脂肪族炭化水素	79.4	91.4	92.4	95.8	98.3
A-4	なし	46.5	62.1	72.7	88.8	91.8



【図 8】



【図 9】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 静電潜像の現像に使用する画像形成トナーに関し、結着樹脂への着色剤と電荷制御剤の分散性を向上しつつ、帯電性能の低下を防止する。

**【解決手段】** ポリグリセリン化合物の添加で、撥水性結着樹脂に、着色剤、電荷制御剤の分散効果を発揮でき、1回の混練で、均一な分散が得られる。又、ポリグリセリン化合物のエステル化度を50%以上とし、ポリグリセリンの重縮合度 $n$ を9～30にしたため、ポリグリセリン化合物を添加しても、帯電性能の低下とフィルミングとを防止できる。

**【選択図】 図4**

【書類名】 出願人名義変更届

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-345715

【承継人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代表者】 有馬 利男

【電話番号】 046-238-8516

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015048

【納付金額】 4,200円

【提出物件の目録】

【物件名】 承継人であることを証する書面 1

【援用の表示】 特願 2 0 0 0 - 8 0 8 の出願人名義変更届に添付のものを援用する。

【プルーフの要否】 要

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-345715
受付番号	50300368476
書類名	出願人名義変更届
担当官	森吉 美智枝 7577
作成日	平成15年 5月29日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 3月 6日
【承継人】	申請人
【識別番号】	000005496
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目17番22号
【氏名又は名称】	富士ゼロックス株式会社

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 5 7 1 5

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 2 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 3 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

富士通株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 4 5 7 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 4 9 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社